

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-293091

(43)Date of publication of application : 26.10.1999

(51)Int.Cl.

C08L 63/00
C08G 59/62
C08K 3/08
C09D 7/12
C09D163/00
H05K 1/09
// C09D 5/24

(21)Application number : 10-094975

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 07.04.1998

(72)Inventor : MATSUDA HIDEKI
NAKAMURA MIKHIKO
OTANI AKIRA

(54) CONDUCTIVE PASTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive paste having good electric conductivity with no addition of an antioxidant thereto and free of voids or surface recesses when filled in through-holes.

SOLUTION: A conductive paste comprises a conductive powder represented by the formula: AgxCu_{1-x} [wherein $0.01 \leq x \leq 0.4$ (atomic ratio)] and having a higher silver concentration in the particle surface than the average silver concentration and an average particle diameter of 1-10 μm ; a liquid epoxy compound; a novolak type phenolic resin; and an epoxy curing agent. In this instance, of the phenols and polyhydric phenols which are used in the synthesis of the novolak type phenolic resin, not less than 30 wt.% are polyhydric phenols.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-293091

(43)公開日 平成11年(1999)10月26日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	
C 0 8 K 3/08		C 0 8 K 3/08	
C 0 9 D 7/12		C 0 9 D 7/12	Z
163/00		163/00	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平10-94975

(22)出願日 平成10年(1998)4月7日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 松田 英樹

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 中村 三樹彦

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 大谷 章

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 導電性ペースト

(57)【要約】

【課題】 酸化防止剤を添加することなく良好な導電性を有し、且つスルーホールに充填する際にボイドや表面の窪みの無い、導電性ペーストを提供することを目的とする。

【解決手段】 一般式 Ag_xCu_{1-x} ($0.01 \leq x \leq 0.4$ (原子比)) で表され、粒子表面の銀濃度が粒子の平均の銀濃度より高く、かつ平均粒子径が $1 \sim 10 \mu m$ である導電性粉末と、液状エポキシ化合物、ノボラック型フェノール樹脂、エポキシ硬化剤を含む導電性ペーストであって、該ノボラック型フェノール樹脂の合成に用いられるフェノール類および多価フェノールのうち、少なくとも30重量%以上が多価フェノールであることを特徴とする導電性ペースト。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $Ag_x Cu_{1-x}$ ($0.01 \leq x \leq 0.4$ (原子比)) で表され、粒子表面の銀濃度が粒子の平均の銀濃度より高く、かつ平均粒子径が $1 \sim 10 \mu m$ である導電性粉末と、液状エポキシ化合物、ノボラック型フェノール樹脂、エポキシ硬化剤を含む導電性ペーストであって、該ノボラック型フェノール樹脂の合成に用いられるフェノール類および多価フェノールの合計量に対して、少なくとも30重量%以上が多価フェノールであることを特徴とする導電性ペースト。

【請求項2】 多価フェノールがハイドロキノンである請求項1記載の導電性ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、導電性ペーストに関するものであり、特にプリント回路板におけるスルーホール充填や非貫通ビアホール充填、または回路形成等に適した導電性ペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 導電性ペーストとしては、熱硬化性樹脂中に銀粉や銅粉を混合した、銀ペーストや銅ペーストが知られている。しかし一般的に銀ペーストは導電性に優れたものの耐イオンマイグレーション性に劣る。また銅ペーストの場合には、銅が酸化されやすいという問題がある。

【0003】 耐酸化性や耐イオンマイグレーション性に優れた、銅と銀の合金粉を用いた熱硬化型ペーストが知られているが(特開平2-282401号公報、特開平4-268381号公報)、レゾール樹脂など熱硬化性樹脂を用いており、ペーストに適度な流動性を与えるために揮発性の溶剤を含む。そのため、スルーホールやビアホールに充填し、硬化した場合に、溶剤の揮発により大きな体積収縮を起こすため、上部がくぼむため、部品の実装性に劣り、また溶剤の揮発に伴って、ボイドが発生しやすいという問題点があった。

【0004】 このため近年、液状エポキシ樹脂を中心樹脂にすることにより、揮発成分を減少させたペーストが提案されているが(例えば特開平10-60319号公報)、樹脂の還元性に劣るため、ハイドロキノンなどの酸化防止剤を併用する必要がある、製造安定性や毒性の点で問題があった。また、ハイドロキノンの重合により、粘度上昇や、ハイドロキノン自体の析出により、ペーストの保存安定性に問題点を有していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、酸化防止剤を添加することなく良好な導電性を有し、且つスルーホールに充填する際にボイドや表面の窪みの無い、導電性ペーストを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題

を解決するため鋭意検討を行った結果、金属粉末として所定の銅合金粉末を用いたペースト組成物において、フェノール樹脂の還元性をより向上させることにより、還元剤を別途添加することなく、導電性の良好なペースト組成物が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明は以下の通りである。

1. 一般式 $Ag_x Cu_{1-x}$ ($0.01 \leq x \leq 0.4$ (原子比)) で表され、粒子表面の銀濃度が粒子の平均の銀濃度より高く、かつ平均粒子径が $1 \sim 10 \mu m$ である導電性粉末と、液状エポキシ化合物、ノボラック型フェノール樹脂、エポキシ硬化剤を含む導電性ペーストであって、該ノボラック型フェノール樹脂の合成に用いられるフェノール類および多価フェノールの合計量に対して、少なくとも30重量%以上が多価フェノールであることを特徴とする導電性ペースト。

2. 多価フェノールがハイドロキノンである請求項1記載の導電性ペースト。

【0008】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の導電性ペーストは、一般式 $Ag_x Cu_{1-x}$ ($0.01 \leq x \leq 0.4$ (原子比)) で表され、且つ粒子表面の銀濃度が粒子の平均の銀濃度より高く、かつ平均粒子径が $1 \sim 10 \mu m$ である導電性粉末と、液状エポキシ化合物、ノボラック型フェノール樹脂、エポキシ硬化剤を含むものである。

【0009】 本発明の導電性ペーストの好ましい配合割合は、導電性粉末100重量部に対し、液状エポキシ化合物2~10重量部、ノボラック型フェノール樹脂2~10重量部、エポキシ硬化剤0.1~5重量部である。本発明で使用されるノボラック型フェノール樹脂は、フェノール類と多価フェノールと、ホルムアルデヒドの混合物を、塩酸やシュウ酸などの酸触媒を用いることにより、通常の方法で合成できる。フェノール類としては、フェノール及びアルキル置換フェノールから選ばれる少なくとも一種が用いられるが、フェノール、クレゾールが好ましい。多価フェノールとしては、例えば、1,4-ジヒドロキシベンゼン、1,2-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシベンゼンなどがあるが、1,4-ジヒドロキシベンゼン、即ちハイドロキノンが望ましい。本発明においては、フェノール類と多価フェノールの合計量に対して多価フェノールの割合は30重量%以上であることが必要であり、好ましくは50重量%以上である。30重量%未満では還元効果が十分ではない。

【0010】 本発明で金属粉末として用いる銅合金粉末の平均組成は、 $Ag_x Cu_{1-x}$ (ただし、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 x は原子比を示す。) で表されるが、 x が0.01未満では十分な耐酸化性が得られず、0.4を越える場合には耐イオンマイグレーション性が不十分である。さらに $0.01 \leq x \leq 0.4$ の範囲で、不活性ガ

スアトマイズ法によって作成された銅合金粉末であって、該粉末表面の銀濃度が平均の銀濃度よりも高いものである。この粉末表面および表面近傍の銀濃度はXPS（X線光電子分光分析装置）で測定することができる。平均の銀濃度の測定は試料を濃硝酸中で溶解し、ICP（高周波誘導結合型プラズマ発光分析計）を用いて行える。本発明の銅合金粉末は、該粉末表面の銀濃度が平均の銀濃度よりも高いものであるが、耐酸化性等の特性がより好適に発現されるためには、該粉末表面の銀濃度が平均の銀濃度の1.4倍から10倍の範囲であることが好ましく、より好ましくは2倍から8倍の範囲である。

【0011】本発明で用いる銅合金粉末は、窒素ガス、アルゴンガス、水素ガス、ヘリウムガスなどを用いた不活性ガスアトマイズ法により作製される。この不活性ガスアトマイズ法は次のような方法が一般的である。まず、銅、銀の混合物もしくは合金を、不活性ガス中あるいは真空中で高周波誘導加熱を用いて、るつぼで融解する。融解後、るつぼ先端より融液を不活性ガス雰囲気中へ噴出する。噴出と同時に、圧縮された不活性ガスを断熱膨張させて発生した高速気流を融液に向かって噴出させ、銅合金粉末を作製することができる。粉末形状は球形が一般的である。また、平均粒径は0.1~100 μ mが一般的であるが、1~30 μ mが好ましく、1~20 μ mが特に好ましい。

【0012】本発明に用いられる液状エポキシ化合物としては、1分子中に一個以上のグリシジル基を有する化合物から選ばれる。例えば、フェノキシアルキルモノグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルトルイジン、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、及び液状の各種ポリシロキサンジグリシジルエーテルなどが例示される。これらは単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0013】本発明に用いられるエポキシ硬化剤としては一般的なエポキシ硬化剤を用いることができるが、室温での反応性が高い場合は使用直前に硬化剤を含む液をペーストに混合したり、硬化剤をゼラチンなどのカプセルに封入して100 μ m程度のマイクロカプセルにするなどの工夫が必要である。例えば、脂肪族ポリアミン系としてトリエチレントトラミン、m-キシレンジアミンなどがあり、芳香族アミン系としてはm-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルファンなどがあり、第三級アミンとしてはベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノメチルフェノールがあり、酸無水物としては無水

フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などがあり、三ッ化ホウ素アミンコンプレックス系としては、BF₃-モノエチルアミンコンプレックス、BF₃-ピペリジンコンプレックスなどがある。あるいはビスフェノールAなどのビスフェノール化合物でも良い。また、ジシアンジアミド、2-エチル-4-メチルイミダゾール、トリス（メチルアミノ）シランなどがある。樹脂系硬化剤としてはリノレン酸二量体とエチレンジアミンなどから作ったポリアミド樹脂、両端にメルカプト基を有するポリスルフィッド樹脂、ノボラック系フェノール樹脂などがある。これらは単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせても良い。これらの中でも、組成物の安定性および作業性の観点より、固形状の潜在性硬化剤が望ましい。ここで、固形状の潜在性硬化剤としては、例えばアミン成分とエポキシ樹脂をある程度反応させて樹脂粒子化したノバキュアー（旭チバ（株）製）を挙げることができる。

【0014】本発明に用いる導電性ペースト組成物には分散安定剤、可塑剤、皮張り防止剤、粘度調整剤などの各種添加剤を用いることができる。特に、プロピオン酸、リノール酸、ステアリン酸、ラウリン酸、ペンタデシル酸などの脂肪酸の添加は、保存安定性や粘性特性の調整等から好ましい。本発明に用いる導電性ペーストの加熱硬化条件は、樹脂が十分硬化するとともに、熱による劣化が問題にならない範囲であれば、特に制限はない。一般的な温度範囲としては、150℃~220℃であるが、固形の硬化剤を溶融する目的でこれより低い温度で予備加熱を行っても良い。

【0015】本発明に用いる導電性ペースト組成物は上記の各種成分をボールミル、ロールミル、プラネタリーミキサー等の各種混練機を用いて常法により、例えば10分~60分間混練することにより得られる。混練後の導電性ペーストの組成物に含まれる気泡を除くために減圧脱泡することも効果的である。本発明の導電性ペーストは、特にプリント回路板におけるスルーホール充填や非貫通ビアホール充填、または回路形成等に適している。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、実施例と比較例によって本発明を具体的に説明する。

【0017】

【実施例1】（1）銅合金粉末の作成

銅合金粉末は以下の方法で得た。銅粉（純度99.9%）720g、銀粉（純度99.9%）180gを混合し、黒鉛るつぼ（窒化ホウ素製ノズル付き）に入れ、アルゴン雰囲気中で高周波誘導加熱により熔融し、1600℃まで加熱した。この融液を1気圧のアルゴン雰囲気下中でノズルより30秒間で噴出した。同時に、ボンベ入りアルゴンガス（ボンベ圧力150気圧）4.2NT Pm³を噴出する融液に向かって周囲のノズルより噴出

した。得られた粉末を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製 S-900）で観察したところ、球状（平均粒径19.6 μ m）であった。この粉末表面の銀濃度をXPS（KRATOS社製 XSAM800）を用いて分析した結果、Ag/（Ag+Cu）（原子比）は0.499であった。また、濃硝酸に粒子を溶解し、ICP（セイコー電子（株）製 JY38P2）により平均の銀濃度を測定したところ、Ag/（Ag+Cu）（原子比）は、0.128であった。粉末表面の銀濃度は、平均の3.5倍であった。得られた銅合金粉末のうち20 μ m以下の径の粉末を分級して抜き出し、ペースト作成に使用した（平均粒径は5 μ mであった。）。

（2）ペーストの作成

上記の銅合金粉末100重量部に、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル6重量部と、フェノールとハイドロキノンからなるノボラック型フェノール樹脂（ハイドロキノン/（フェノール+ハイドロキノン）=0.7（重量比））6重量部とを加え、3本ロールで20分間混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアX-3741（旭チバ（株）製）を0.2重量部添加して、金属へらで5分間混練した。

（3）導電性の測定

上記の方法で作成した導電性ペーストを、ガラス-エポキシ樹脂板上で1辺が200mmの正方形で厚み100 μ mのシート状にして、オープンにて80℃30分間、180℃60分間の条件で加熱硬化した。4端子法で測定した体積抵抗率は1.0 $\times 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0018】

【実施例2】実施例1と同じ銅合金粉末100重量部に、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル6重量部と、バラクレゾールとハイドロキノンからなるノボラック型フェノール樹脂（ハイドロキノン/（バラクレゾール+ハイドロキノン）=0.7）6重量部とを加え、3本ロールで20分間混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアX-3741（旭チバ（株）製）を0.2重量部添加して、金属へらで5分間混練して導電性ペーストを得た。実施例1と全く同じ方法により導電性を測定したところ、1.2 $\times 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗率であった。

【0019】

【実施例3】実施例1と同じ銅合金粉末100重量部に、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル6重量部と、フェノールとハイドロキノンからなるノボラック型フェノール樹脂（ハイドロキノン/（フェノール+ハイドロキノン）=0.7）6重量部と、ステアリン酸0.2重量部とを加え、3本ロールで20分間混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアX-3741（旭チバ（株）製）を0.2重量部添加して、金属へらで5分間混練して、導電性ペーストを得た。実施例1と全く同じ方法により導電性を測定したところ、1.1 $\times 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗率であった。

【0020】

【実施例4】実施例1と同じ銅合金粉末100重量部に、ヘキサジオールジグリシジルエーテル6重量部と、フェノールとハイドロキノンからなるノボラック型フェノール樹脂（ハイドロキノン/（フェノール+ハイドロキノン）=0.7）6重量部とを加え、3本ロールで20分間混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアX-3741（旭チバ（株）製）を0.2重量部添加して、金属へらで5分間混練して、導電性ペーストを得た。実施例1と全く同じ方法により導電性を測定したところ、2.0 $\times 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗率であった。

【0021】

【比較例1】実施例1と同じ銅合金粉末100重量部に、ヘキサジオールジグリシジルエーテル6重量部と、フェノールのみからなるノボラック型フェノール樹脂6重量部とを加え、3本ロールで20分間混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアX-3741（旭チバ（株）製）を0.2重量部添加して、金属へらで5分間混練して、導電性ペーストを得た。実施例1と全く同じ方法により導電性を測定したところ、1.0 $\times 10^{-1}\Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗率であった。

【0022】

【発明の効果】本発明により、良好な導電性の導電性ペーストを得ることができる。また、この導電性ペーストをスルーホールに充填する際には、ポイドや表面の窪みは無く、良好な充填状態であった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6
H05K 1/09

識別記号

F I
H05K 1/09

A
D

// C09D 5/24

C09D 5/24

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.